

# ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ ПРИРОДА ЗАМЕСТИТЕЛЯ В КАРБОКСИЛАТНОМ ЛИГАНДЕ КАК ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ФАКТОР СТРОЕНИЯ, ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ

И.А. Ефименко, Р.Е. Подобедов, О.Н. Шишилов, А.В. Чураков  
Лаборатория энергоемких веществ и материалов ИОНХ РАН

Карбоксилатные комплексы палладия в последние десятилетия являются объектами интенсивных исследований, связанных в основном с изучением смешанолигандных и гетерометаллических комплексов. Работы, посвященные системному изучению особенностей строения и химического поведения бинарных карбоксилатов палладия  $[Pd(RCO_2)_2]_n$  в литературе практически отсутствуют. На сегодняшний день бинарные карбоксилаты палладия представлены двумя типами соединений: комплексами с трехъядерной циклической структурой и комплексами с полимерной структурой.

Целью нашего исследования является определения влияния природы алкильного заместителя в карбоксилатном лиганде на строение и свойства карбоксилатов палладия.

Для изучения был синтезирован ряд бинарных карбоксилатов палладия, образующихся при взаимодействии ацетата палладия  $Pd_3(\mu-MeCO_2)_6$  с алифатическими карбоновыми кислотами с монотонно изменяющимся значением константы депротонирования ( $pK_a/H_2O$ ), единственной количественной оценкой донорно-акцепторных свойств карбоновых кислот (таблица 1).

Таблица 1. Константы депротонирования карбоновых кислот  $RCO_2H$

R	CF <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Me <sub>3</sub> C
$pK_a(RCO_2H)$	0.59	0.70	2.85	4.75	4.80	5.03

Изучение реакции замещения ацетатной группы в  $Pd_3(\mu-MeCO_2)_6$  ионами алифатических карбоновых кислот в органических растворителях позволило показать влияние до-

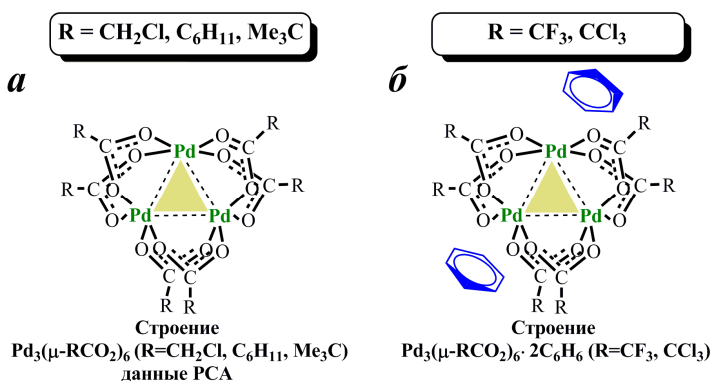


Рис. 1. Строение карбоксилатов палладия (реакция в бензоле)

норно-акцепторной природы заместителя в карбоксилатном лиганде на характер образующихся бинарных карбоксилатов палладия.

При синтезе карбоксилатов палладия в среде *неполярного растворителя* – бензола получены карбоксилаты палладия  $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$  с R=CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Me<sub>3</sub>C с 3-ядерными металлоциклами, аналогичными по структурному мотиву другим карбоксилатам этого ряда (рис. 1а).

Строение карбоксилатов палладия с акцепторными заместителями, полученных в бензоле,  $Pd_3(\mu-RCO_2)_6 \cdot 2C_6H_6$  (R=CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>) по данным ИК-спектроскопии имеют иное, чем известные ранее полимерное строение  $[Pd(\mu-RCO_2)_2]_n$ . Строение этих карбоксилатов установлено в результате сравнительного анализа масс-спектров (ESI-MS) и ИК-спектров всего ряда синтезированных карбоксилатов палладия: карбоксилаты палладия с R=CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub> представляют собой сольватированные бензолом трехъядерные системы с мостиковыми RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>-лигандами (рис. 1б).

Следует отметить, что в 3-ядерных карбоксилатах палладия с R=CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub> по сравнению с R=CH<sub>2</sub>Cl, Me, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Me<sub>3</sub>C частота асимметричных колебаний карбоксилатной группы смещается в коротковолновую область (~20 см<sup>-1</sup>) спектра, что является результатом понижения электронной плотности на разрыхляющих орбиталях RCO<sub>2</sub><sup>-</sup> и упрочнения связи C–O, что может повлечь за собой удлинение связи Pd–Pd (рис. 2). Исследование ИК- и ЯМР-спектров растворов карбоксилатов палладия с

донорными заместителями R=CH<sub>2</sub>Cl, Me, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Me<sub>3</sub>C подтвердило неизменность их строения.

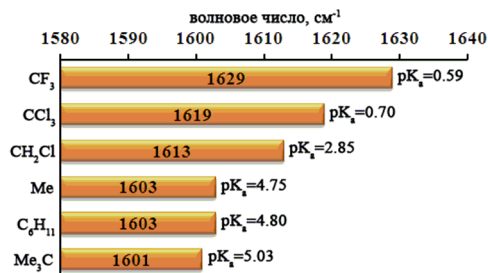


Рис. 2. Зависимость ν<sub>as</sub>(CO<sub>2</sub>) от R

заместители R=CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, в ацетоне получены **первые ацетонилкарбоксилатные комплексы** с линейной структурой: 1 – [Pd<sub>2</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> – полимерного типа с координацией ацетонильного лиганда, образующегося за счет депротонирования молекул ацетона (рис. 3а); 2 – **четырёхъядерного комплекса** Pd<sub>4</sub>(μ-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(μ-CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, содержащего наряду с мостиковыми карбоксилатными и ацетонильными лигандами, координированный концевыми атомами палладия η<sup>3</sup>-2-гидроксиаллильный лиганд, образовавшийся в реакции наряду с ацетонильным лигандом (рис. 3б).

Влияние донорно-акцепторной природы заместителя в карбоксилатном лиганде на *характер химических превращений* карбоксилатов палладия показан на примере их реакций с монооксидом азота. В случае донорных заместителей в Pd<sub>3</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (R=CH<sub>2</sub>Cl, Me, Me<sub>3</sub>C) с NO в толуоле происходит перестройка металлостова исходного карбоксилата с 3-ядерного до 4-ядерного с координацией попарно чередующихся мостиковых карбоксилатных и нитрозилкарбоксилатных групп (рис. 4а).

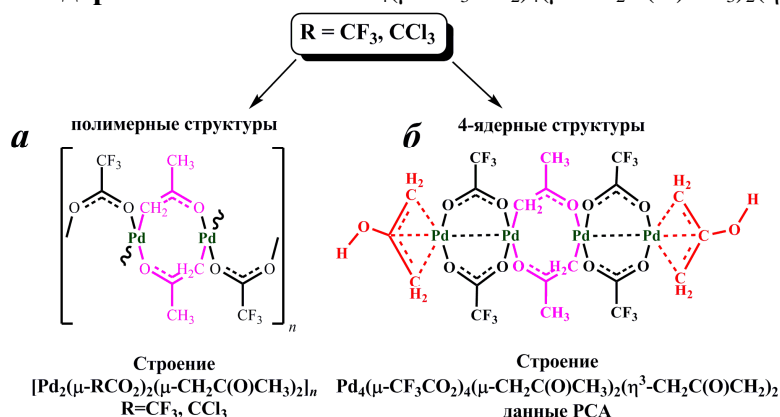


Рис. 3. Структура ацетонилкарбоксилатов палладия (реакция в бензоле)

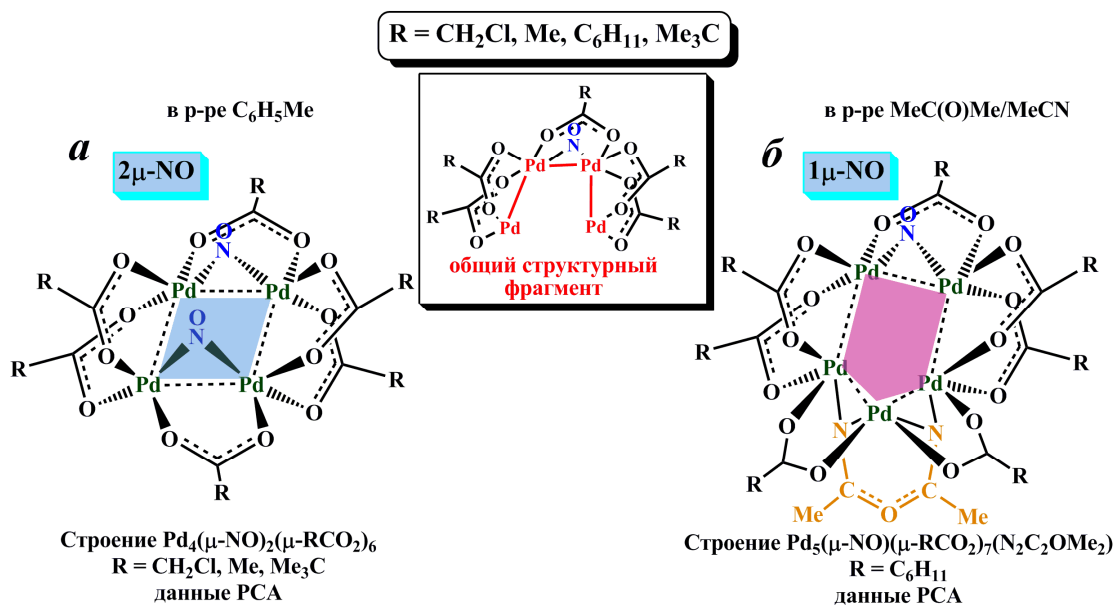


Рис. 4. Структура нитрозилкарбоксилатов палладия с R=CH<sub>2</sub>Cl, Me, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Me<sub>3</sub>C

Применение в качестве растворителя смеси ацетона и ацетонитрила в случае  $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_6$  с  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$  получен **5-ядерный комплекс**  $\text{Pd}_5(\mu\text{-NO})(\mu\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CO}_2)_7(\text{N}_2\text{C}_2\text{OMe})$ , образование которого сопровождается формированием и координацией сложного лиганда ( $\text{N}_2\text{C}_2\text{OMe}$ ) – продукта сочетания амида уксусной кислоты и ацетонитрила (рис. 4б). Реакции получения свободных амидов путем гидролиза нитрилов описаны в литературе и протекают с участием ионов железа, кобальта, палладия и т.д. Координация амида в виде сложного лиганда описана впервые.

Основой нитрозилкарбоксилатов палладия с  $\text{R}=\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$  также является 4-ядерный металлоостов с координацией атомами палладия попарно четырех мостиковых нитрозильных и четырех мостиковых карбоксилатных лигандов (рис. 5а). Однако в ароматических растворителях **4-ядерный металлоцикл трансформируется в 3-ядерный линейный** с потерей двух молекул  $\text{NO}$ , изменением типа координации палладием оставшихся групп  $\text{NO}$  с мостиковой на концевую и координацией концевыми атомами палладия растворителя (рис. 5б). В свою очередь воздействие на **3-ядерный комплекс NO** приводит к превращению его в комплекс с **4-ядерным металлоциклом**.

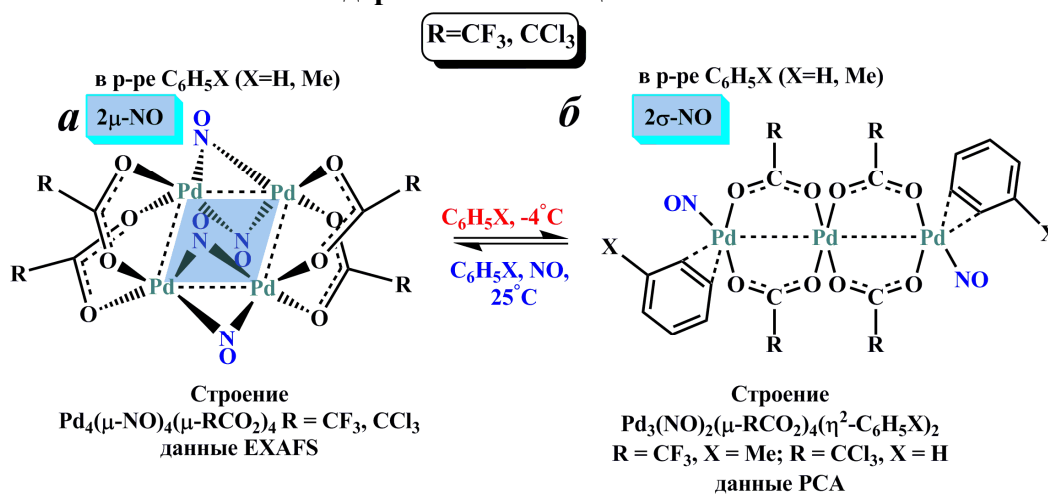


Рис. 5. Структура нитрозилкарбоксилатов палладия с  $\text{R}=\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$

Влияние природы заместителя в карбоксилатном лиганде на *функциональные свойства*  $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_6$  показано при использовании их в качестве прекурсоров для получения гетерогенных катализаторов в процессах электрокаталитического окисления муравьиной кислоты для топливных элементов. Разработанный метод синтеза карбоксилатов на углеродном носителе (Vulcan-XC72) позволяет варьировать размер наночастиц металла в зависимости от природы заместителя в прекурсор (таблица 2).

Таблица 2. Зависимость величины наночастиц от природы прекурсора

Катализатор	Прекурсор	Средний размер частиц, нм
PdMePr	$\text{Pd}_3(\mu\text{-Me}_3\text{CCO}_2)_6$	$12.5 \pm 0.5$
PdHPr	$\text{Pd}_3(\mu\text{-MeCO}_2)_6$	$11.0 \pm 0.5$
PdFPr	$\text{Pd}_3(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	$4.6 \pm 0.5$

Использование  $\text{Pd}_3(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  позволяет получать катализаторы с размером частиц 3–5 нм, в то время при использовании  $\text{Pd}_3(\mu\text{-Me}_3\text{CCO}_2)_6$  размер частиц составляет 10–12 нм. Синтезированные катализаторы обладают высокой активностью в реакциях электрокаталитического окисления муравьиной кислоты и, что не менее важно – низкой способностью к агрегации частиц в ходе процесса (рис. 6а). Полученные данные позволяют найти последовательность активности катализаторов в ряду  $\text{PdMePr} > \text{PdHPr} > \text{PdFPr}$  (рис. 6б). Эта последовательность совпадает с последовательностью расположения прекурсоров – карбоксилатов палладия – с учетом донорно-акцепторной природы заместителя в карбоксилатном лиганде:  $\text{Pd}_3(\mu\text{-Me}_3\text{CCO}_2)_6$ ,  $\text{Pd}_3(\mu\text{-MeCO}_2)_6$ ,  $\text{Pd}_3(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ .

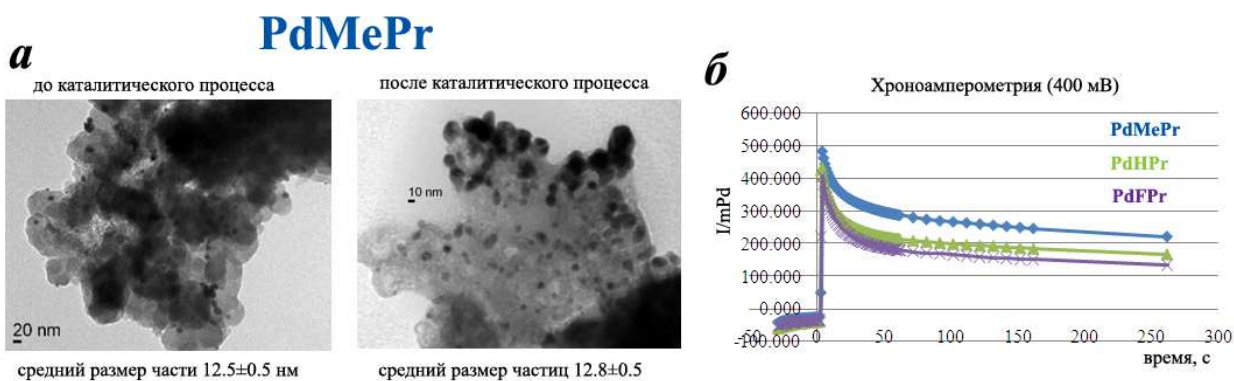


Рис. 6. Свойства катализаторов на основе карбоксилатов палладия

Проведенные выше исследования трехъядерных бинарных карбоксилатов палладия  $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_6$  демонстрируют четкую зависимость их свойств от донорно-акцепторных природы заместителя в  $\text{RCO}_2^-$ -группе, что должно быть результатом изменения их строения. Изменения структурных характеристик трехъядерных карбоксилатов  $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_6$  и, в частности, величины расстояния металл-металл может быть следствием изменения донорно-акцепторных свойств карбоксилатного лиганда, сопровождающееся изменением электронной плотности на атомах кислорода и атомах углерода, которое должно оказывать влияние и на распределение электронной плотности в металлоостове.

Для выяснения влияния природы заместителя на среднее значение Pd-Pd в исследованных карбоксилатах палладия были использованы данные РСА. Однако, в связи с тем, что для карбоксилата палладия с  $\text{R} = \text{CCl}_3$  такие данные отсутствуют, был проведен

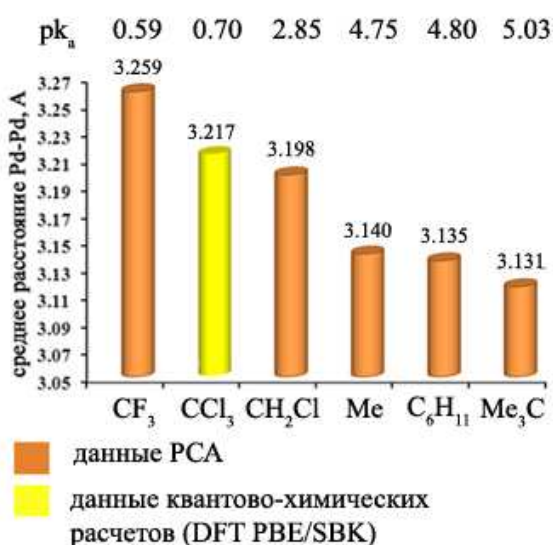


Рис. 7. Зависимость среднего расстояния Pd-Pd в  $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_6$  от природы R

квантово-химический расчет среднего расстояния Pd-Pd в ряду всех полученных карбоксилатов. Отклонение расчетных величин связи Pd-Pd от величины Pd-Pd полученных методом РСА не превышает  $0.04\text{\AA}$ . Поэтому расчетная величина расстояния Pd-Pd в карбоксилате палладия с  $\text{R} = \text{CCl}_3$  была включена в рассмотрение наряду с данными РСА.

Анализ данных изменения среднего расстояния Pd-Pd в комплексах палладия с алифатическими карбоновыми кислотами  $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_6$  четко показывает уменьшение этого расстояния на  $\sim 0.13\text{\AA}$  при переходе от комплексов с акцепторным заместителем в карбоксилатном лиганде  $\text{Pd}_3(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_6$  (расстояние Pd-Pd,  $3.259\text{\AA}$ ) к комплексам с донорным заместителем  $\text{Pd}_3(\mu\text{-CMe}_3\text{CO}_2)_6$  (расстояние Pd-Pd,  $3.116\text{\AA}$ ) (рис. 7). При этом последовательность

расположения карбоксилатов палладия, полученных в неводных средах, в соответствии с величиной среднего расстояния Pd-Pd в них, совпадает с расположением кислот по величине  $\text{pK}_a$ . Такая корреляция позволяет рассматривать значение  $\text{pK}_a$  как некоторый аргумент в пользу предсказания величины Pd-Pd во вновь синтезированных соединениях.

Таким образом, изложенные выше результаты демонстрируют определяющее влияние природы заместителя в карбоксилатном лиганде не только на состав и строение образующихся бинарных карбоксилатов палладия, но и на их химические и функциональные свойства.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы Президиуму РАН (программа 7П6) и РФФИ (проект 09-03-91284-ИНИС\_a)